Aus dem mineralogischen Institut der Universität Breslau.

Krystallographisch-optische Studien an synthetisch hergestellten Verbindungen.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der

hohen philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Freitag, den 2. August 1901, 1 Uhr Mittags, in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigt hat

Georg Geipel

Oberlehrer am Gymnasium zu St. Maria-Magdalena in Breslau.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **G. Baumann**,
Assistent am mineralog. Institut der Königl. Universität Breslau.

Herr Dr. phil. **W. Ludwig**,
Assistent am physikal. Institut der Königl. Universität Breslau.

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1902.

Sonderabdruck aus:
»Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.« XXXV. Bd. Heft 6.

Das Material zur vorliegenden Arbeit wurde bei chemischen Untersuchungen der Herren Privatdocent Dr. M. Scholz, Dr. E. Dehnel, Dr. C. Krannich und Dr. H. Müller in Breslau, Privatdocent Dr. R. J. Meyer und Dr. R. Jacoby in Berlin, Dr. P. Güttes und Dr. J. Wagner in Bonn gewonnen und zur krystallographisch-optischen Untersuchung Herrn Professor Dr. C. Hintze in Breslau übergeben, welcher die Güte hatte, mir die Bearbeitung der genannten Präparate zu überlassen.

Die Resultate der im mineralogischen Institute der Universität Breslau ausgeführten Untersuchungen werden im Folgenden mitgetheilt.

Die in der vorliegenden Arbeit behandelten Verbindungen sind folgende:

I. α-Methylestersäure der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure, hergestellt von P. Güttes.

II. α-Aethylestersäure der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure, hergestellt von P. Güttes.

III. Traubensäure aus Desoxalsäure, hergestellt von E. Dehnel.

IV. Benzophenon-ortho-sulfosaures Natrium, hergest. von C. Krannich.

V. Para-Methylbenzoyl-benzol-ortho-sulfosaures Ammonium, hergestellt von C. Krannich.

VI. β-Oxycresocumarin-α-äthyl-α-carbonester, hergest. von J. Wagner.

VII. β-Oxycresocumarin-α-propyl-α-carbonester, hergestellt von J. Wagner.

VIII. Salzsaures α-Phenyl-α'-Methylpiperidin, hergest. von H. Müller.

IX. Jodwasserstoffsaures α-Phenyl-α'-Methylpiperidin, hergestellt von H. Müller.

X. Rechtsweinsaures α-Phenyl-α'-Methyl-Piperidin, linksdrehende Base, hergestellt von M. Scholtz und H. Müller.

XI. Linksweinsaures α-Phenyl-α'-Methyl-Piperidin, rechtsdrehende Base, hergestellt von M. Scholtz und H. Müller.

XII. α-α'-Diphenylpiperidin, hergestellt von M. Scholtz.

XIII. Ceriammoniumsulfat, hergestellt von R. J. Meyer und R. Jacoby.

XIV. Ceromagnesiumnitrat, hergestellt von R. J. Meyer und R. Jacoby.

XV. Cerimagnesiumnitrat, hergestellt von R. J. Meyer und R. Jacoby.

XVI. Nickelthoriumnitrat, hergestellt von R. J. Meyer und R. Jacoby.

XVII. Cerizinknitrat, hergestellt von R. J. Meyer und R. Jacoby.

I. α-Methylestersäure der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > \begin{matrix} C.COOH \\ | \\ H_2C.COOCH_3 \end{matrix} .$$

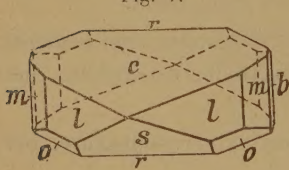
Krystalle hergestellt von P. Güttes (Inauguraldissertation, Bonn 1901) durch Behandlung von 20 g asymmetrischer Dimethylbernsteinsäure mit 100 g Methylalkohol und 0,25 g gasförmiger Salzsäure und Trennung des neutralen Methylesters von der α-Methylestersäure mittelst fractionirter Destillation. Die Krystalle wurden in Petroläther umkrystallisirt.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a:b:c = 1{,}26290 : 1 : 0{,}38413; \ \beta = 129^0\, 2'.$$

Beobachtete Formen[1]): $c\{001\}$, $m\{110\}$, $l\{210\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $s\{\bar{2}01\}$, $o\{\bar{2}11\}$.

Fig. 1.



Die wasserhellen, farblosen Krystalle sind theils tafelig nach der Basis, theils von mehr rhomboëdrischem Habitus durch ungefähr gleiche Ausbildung von Basis und Prismenzone. Von den Prismen ist bald das eine, bald das andere das ausgedehntere. Die positiven Hemidomen treten meist gegen die Basis zurück, doch ist gelegentlich $r(\bar{1}01)$ von grösserer Ausdehnung. Die Hemipyramidenflächen sind stets nur schmal, die Symmetrieebene nur untergeordnet ausgebildet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$ =	$88^0 54'$	$88^0 54'$
$m:b = (110):(010)$	—	*45 33
$l:m = (210):(110)$	18 19½	18 18
$m:c = (110):(001)$	—	*63 17
$l:c = (210):(001)$	55 34	55 39

1) Die von mir herrührenden Angaben in der Publication von Güttes sind nach Obigem zu berichtigen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$l:l = (210):(2\bar{1}0) =$	$52^0 15'$	$52^0 10'$
$r:c = (\bar{1}01):(001)$	—	*37 27
$r:m = (10\bar{1}):(110)$	91 8	91 7
$r:l = (10\bar{1}):(210)$	91 25½	91 30
$r:s = (\bar{1}01):(\bar{2}01)$	38 39	38 39
$s:m = (20\bar{1}):(110)$	64 31	64 26
$s:l = (20\bar{1}):(210)$	57 14	57½ appr.
$s:c = (\bar{2}01):(001)$	76 6	76 6
$o:c = (\bar{2}11):(001)$	78 11	78 12
$o:b = (\bar{2}11):(010)$	58 30	58 30 appr.
$o:a = (21\bar{1}):(100)$	59 4	—
$o:m = (21\bar{1}):(110)$	42 31	42 35
$o:l = (21\bar{1}):(210)$	46 15	46 20
$o:r = (\bar{2}11):(\bar{1}01)$	48 15	48 11

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

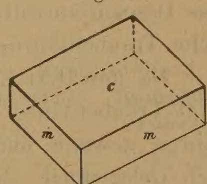
Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene. Die erste Mittellinie, Axe der grössten Elasticität, ist gegen die Normale zur Basis nach hinten geneigt. Die scheinbare Apertur der Axen wurde in Cedernholzöl vom Brechungsquotienten $n_{Na} = 1{,}5001$ für *Na*-Licht zu $99^0\ 45'$ bestimmt.

II. α-Aethylestersäure der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C.COOH \\ \qquad\quad | \\ \qquad H_2C.COOC_2H_5$$

Krystalle von P. Güttes (Inauguraldissertation, Bonn 1901) auf folgende Weise erhalten: 20 g asymmetrische Dimethylbernsteinsäure wurden mit 100 g Aethylalkohol, in den 0,5 g gasförmige, trockene Salzsäure eingeleitet war, eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem der Alkohol und die Salzsäure abdestillirt waren, wurden der neutrale Ester und die Estersäure durch fractionirte Destillation im Vacuum von einander getrennt. Die Estersäure wurde in Petroläther umkrystallisirt.

Fig. 2.



Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a:b = 1{,}0563:1;\quad \beta = 124^0\ 2'.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$.

Die farblosen bis schwach gelblichen Krystalle sind tafelig nach der Basis. Sie sind äusserst spröde und zeigen keine Spaltbarkeit.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:c = (110):(001) =$	—	*$65^0\ 6'$
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	—	*82 24

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Die erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, ist gegen die Normale zur Basis nach vorn geneigt.

Scheinbare Apertur der Axen für *Na*-Licht in Cedernholzöl von dem Brechungsquotienten $n_{Na} = 1{,}5001$

$$2H = 120^0\ 59'.$$

Die morphotropischen Beziehungen zur α-Methylestersäure (vergl. Nr. I) erweisen sich in der Aehnlichkeit der Winkel $m : m$ und $m : c$.

	Methylestersäure:	Aethylestersäure:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 88^0 54'$	$82^0 24'$
$m : c = (110) : (001)$	$= 63\ 17$	$65\ \ 6$

III. Traubensäure aus Desoxalsäure.

Krystalle von E. Dehnel nach dem Klein'schen Verfahren hergestellt (Privatmittheilung). Die von J. Klein (Journ. f. prakt. Chemie 1879, **20**, 157; Inauguraldissertation, Breslau) aus Desoxalsäureäther dargestellte krystallisirte Traubensäure wurde von Schumacher (bei Klein a. a. O.) untersucht. Danach sollte das »krystallographische Verhalten dieser künstlichen Traubensäure durchaus verschieden von dem der natürlichen« sein, »obgleich der äussere Habitus beider sehr ähnlich ist«. Schumacher's Angaben beschränken sich auf Folgendes:

Die Krystalle sind triklin mit dem Axenverhältniss:

$$\breve{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0{,}838881 : 1 : 0{,}793953$$

und den Axenwinkeln:

$$\alpha = 96^0 51' 16''$$
$$\beta = 108\ 35\ 10$$
$$\gamma = 50\ \ 5\ \ 8$$

Schumacher stellte die Publication seiner »eingehenden krystallographischen und optischen Untersuchung« in der Zeitschrift für Krystallographie in Aussicht. In dieser (**9**, 285) ist zwar die ebenfalls bei Klein (Journal für praktische Chemie 1879, **20**, 149) angekündigte Untersuchung des Desoxalsäureäthers erschienen, jedoch nichts Näheres über die »künstliche Traubensäure«.

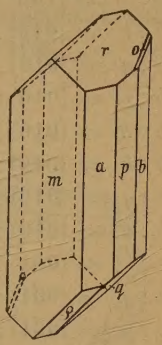
Da nun Herr E. Dehnel im chemischen Institute der Breslauer Universität Traubensäure aus Desoxalsäure genau nach dem Klein'schen Verfahren gewann und ausreichendes Material zur Verfügung stellte, so bot sich Gelegenheit, die nach den Klein-Schumacher'schen Mittheilungen noch offene Frage der »künstlichen Traubensäure« zur Entscheidung zu bringen.

Die Krystalle zeigten äusserlich völlige Uebereinstimmung mit den

Krystallen der natürlichen Traubensäure, namentlich mit den von Groth (Pogg. Ann. d. Phys. u. Chemie, 5. Reihe, **15**, 649) beschriebenen.

In der prismatischen Zone fand ich, ausgehend von derselben Aufstellung wie Rammelsberg (Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie 1882, **2**, 101) und Groth (a. a. O.): $a\{100\}$, $b\{010\}$, $p\{110\}$, $m\{1\bar{1}0\}$. Unter diesen herrscht m entschieden vor, nächstdem ist b am stärksten, wenn auch oft recht uneben entwickelt; p und a treten nur untergeordnet auf. Die Krystalle sind meist nur an einem Ende ausgebildet und zeigen dort eine zweiflächige Zuschärfung mit $r(101)$ und $q(0\bar{1}1)$ oder eine vierflächige (Fig. 3) mit $r(101)$, $\varrho(\bar{1}01)$, $q(0\bar{1}1)$, $o(111)$. Einmal nur wurden beide Enden mit r, ϱ, q, o beobachtet. Die Basis c fehlte stets. Die Winkelmessungen ergaben fast völlige Uebereinstimmung mit den Werthen, die De la Provostaye (Ann. Chim. Phys., 3. Reihe, 1841, **3**, 135) und Rammelsberg (a. a. O.) bei der natürlichen Traubensäure gefunden hatten, wie folgende Tabelle zeigt.

Fig. 3.



Aus meinen Fundamentalwinkeln ergiebt sich[1]):

$$a : b : c = 0{,}80646 : 1 : 0{,}47902;$$

$A = 77^0\,53'$	$\alpha = 76^0\,2'$
$B = 90\ 21\frac{1}{2}$	$\beta = 96\ 57\ 40''$
$C = 119\ 24$	$\gamma = 120\ 8\ 20$

De la Provostaye fand:

$$a : b : c = 0{,}80602 : 1 : 0{,}48434$$

$A = 77^0\,33'$	$\alpha = 76^0\,5'$
$B = 90\ 42$	$\beta = 96\ 19$
$C = 119\ 24$	$\gamma = 120$

Rammelsberg fand:

$$a : b : c = 0{,}8017 : 1 : 0{,}4911$$

$A = 77^0\,23'$	$\alpha = 75^0\,16'$
$B = 90\ 42$	$\beta = 97\ 59$
$C = 119\ 35$	$\gamma = 120\ 22$

Winkeltabelle.

	Geipel.		De la Provostaye.	Rammelsberg.	
	Berechnet:	Beobachtet:		Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001)$	$90^0\ 21\frac{1}{2}'$	—	$90^0\,42'$	—	$*90^0\,42'$
$b : c = (010) : (001)$	$77\ 53$	—	$77\ 33$	—	$*77\ 23$
$a : b = (100) : (010)$	—	$*60^0\,36'$	$60\ 36$	—	$60\ 25$
$a : r = (100) : (101)$	—	$*56\ 19$	$56\ 28$	$55^0\ 3'$	$56\ 40$

1) Die wahren Winkel der Axen und Axenebenen im Oktanten vorn oben rechts.

	Geipel.		De la Provo-	Rammelsberg.	
	Berechnet:	Beobachtet:	staye:	Berechnet:	Beobachtet:
$a:\varrho = (\bar{1}00):(\bar{1}01) =$	—	*55° 19′	—	56° 0′	—
$a:p = (100):(110)$	—	*27 23	27° 6′	27 0	27° 10′
$a:m = (100):(1\bar{1}0)$	50° 22½′	50 15	50 9	50 9	50 9
$a:k = (100):(011)$	74 53	—	—	73 49	—
$a:q = (\bar{1}00):(0\bar{1}1)$	77 25	77 9	—	77 47	—
$a:o = (100):(111)$	46 10	46 18	46 55	45 35	—
$b:r = (010):(101)$	—	*84 25	84 26	84 17	—
$b:\varrho = (0\bar{1}0):(\bar{1}01)$	62 30	—	—	62 44	—
$b:p = (010):(110)$	33 34	33 33	33 30	33 24	33 23
$b:m = (010):(1\bar{1}0)$	110 58	110 46	110 45	—	*110 46
$b:k = (010):(011)$	71 5½	—	—	70 23	—
$b:q = (0\bar{1}0):(0\bar{1}1)$	52 8	51 56	51 27	51 25	51 30
$b:o = (010):(111)$	60 42	60 44	—	60 33	—
$c:r = (001):(101)$	34 37	—	34 14	34 15	—
$c:\varrho = (001):(\bar{1}01)$	33 22	—	—	34 42	—
$c:p = (001):(110)$	96 17½	—	—	96 2	—
$c:m = (001):(1\bar{1}0)$	79 17½	—	—	78 17	—
$c:k = (001):(011)$	30 54½	—	32 4	—	*32 4
$c:q = (001):(0\bar{1}1)$	26 43½	—	26 6	26 10	—
$c:o = (001):(111)$	51 19	—	—	50 29	—
$o:p = (111):(110)$	32 23½	—	—	33 29	—
$o:k = (111):(011)$	28 43	—	—	28 14	—
$o:r = (111):(101)$	23 43	23 43	23 53	23 44	—
$r:p = (101):(110)$	66 8½	66 10	66 32	—	—
$r:m = (101):(1\bar{1}0)$	59 27	59 35	59 28	—	—
$r:\varrho = (101):(\bar{1}01)$	68 22	68 22	68 3	68 57	69 0
$p:m = (110):(1\bar{1}0)$	77 25	77 13	—	77 19	77 20
$m:q = (1\bar{1}0):(0\bar{1}1)$	72 28	72 29	72 32	—	—

Einige Winkel auch übereinstimmend bei Scacchi (Atti R. Acc. d. sc. Napoli (1869) **4**; auch bei Rammelsberg a. a. O.) und Carius (Ann. Ch. Pharm. **149**, 278).

Die optische Untersuchung ergab, wie Groth bereits über die natürliche Traubensäure bemerkt, dass »Krystalle, an denen m ausgedehnt ist, durch diese Fläche gesehen eine Axe zeigen, welche ungefähr der Projection der Kante $q:r$ parallel läuft«. Weiter fand ich, dass die Auslöschungsrichtungen auf m mit der Kante $m:b$ nach vorn die Winkel bilden:

für	*Li*	*Na*	*Tl*
	24° 35′	28° 10′	26° 50′.

Zu einer weiteren optischen Untersuchung war das Material wegen

seiner Spaltbarkeit nach b nicht geeignet. Doch ist nach Vorstehendem die Uebereinstimmung der »künstlichen« Traubensäure mit der natürlichen zweifellos.

IV. Benzophenonorthosulfosaures Natrium

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO\text{-}C_6H_5 \\ SO_3Na \end{matrix} + 4H_2O.$$

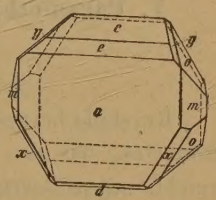
Krystalle hergestellt von C. Krannich durch Neutralisiren der freien Benzophenonsulfosäurelösung mit Natronlauge. Das Salz krystallisirt aus der wässerigen Lösung (Berichte d. d. chem. Ges. 1900, **33**, 3486).

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2{,}4169 : 1 : 1{,}5818; \quad \beta = 119^0\ 9'.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $d\{\bar{1}01\}$, $e\{102\}$, $o\{\bar{1}11\}$, $x\{\bar{2}11\}$, $y\{\bar{1}12\}$.

Fig. 4.



Die farblosen, vollkommen durchsichtigen Krystalle sind sämmtlich tafelig nach der Querfläche ausgebildet und gestreckt nach der Symmetrieaxe. Von den übrigen Flächen überwiegen meist o und c, selten treten x und m besonders hervor. Von den Hemidomen ist e am wenigsten ausgebildet.

		Berechnet:	Beobachtet:
$c : a$	$= (001) : (100) =$	—	*60° 51′
$m : m$	$= (110) : (\bar{1}10)$	—	*50 42
$m : c$	$= (110) : (001)$	102° 2′	102 4
$d : c$	$= (\bar{1}01) : (001)$	—	*40 0
$e : a$	$= (102) : (100)$	47 0	47 5
$o : c$	$= (\bar{1}11) : (001)$	65 43	65 39
$o : b$	$= (\bar{1}11) : (010)$	32 38	—
$o : a$	$= (\bar{1}11) : (100)$	84 9	84 5
$x : c$	$= (\bar{2}11) : (001)$	78 37	78 43
$x : b$	$= (\bar{2}11) : (010)$	40 47	—
$x : a$	$= (\bar{2}11) : (100)$	63 18	63 22
$y : c$	$= (\bar{1}12) : (010)$	41 39	42 appr.
$y : b$	$= (\bar{1}12) : (010)$	52 7	—
$y : a$	$= (\bar{1}12) : (100)$	81 50	—
$o : m$	$= (\bar{1}11) : (\bar{1}10)$	36 19	36 11′
$o : o$	$= (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	114 45	114 48
$x : m$	$= (2\bar{1}1) : (110)$	14 37	—
$x : x$	$= (2\bar{1}1) : (2\bar{1}\bar{1})$	98 27	98 20
$x : d$	$= (\bar{2}11) : (\bar{1}01)$	57 43	57 48
$x : o$	$= (2\bar{1}1) : (11\bar{1})$	20 51	20 43
$y : o$	$= (11\bar{2}) : (11\bar{1})$	24 4	24 appr.
$y : d$	$= (\bar{1}12) : (\bar{1}01)$	42 38	42½ appr.

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach der Querfläche {100}.

Die optische Axenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene. Die erste, in der Symmetrieebene gelegene Mittellinie, Axe der grössten Elasticität, tritt bei einer Drehung der Krystallplatte um die Symmetrieaxe in Luft gegen die Normale zur Querfläche scheinbar 38° nach oben geneigt aus (also 52° gegen die Verticale im stumpfen Winkel β), für *Na*-Licht; in Cedernholzöl [1]) beträgt dieselbe Neigung 21° 6′. Bei entsprechender Neigung der Platte konnte auch die Apertur der optischen Axen in demselben Oele [1]) gemessen werden, und zwar für

	Li	*Na*	*Tl*
$2H =$	73° 32′	74° 33′	75° 17′.

V. Paramethylbenzoylbenzolorthosulfosaures Ammonium

$$C_6H_4\begin{cases}CO.C_6H_4CH_3\\SO_3NH_4\end{cases} + H_2O.$$

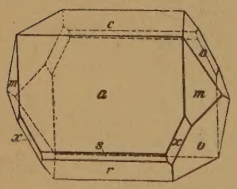
Krystalle hergestellt von C. Krannich durch Behandlung des Reactionsproductes, das die Einwirkung von Toluol auf o-Sulfobenzoësäureanhydrid ergiebt, mit wässerigen Ammoniak (Ber. d. d. chem. Ges. 1900, **33**, 3488).

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}6734 : 1 : 1{,}7839; \quad \beta = 101° 35′.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $s\{\bar{3}02\}$, $o\{\bar{1}22\}$, $x\{\bar{3}22\}$.

Fig. 5.



Die wasserhellen, durchsichtigen Krystalle sind stets gestreckt nach der Symmetrieaxe und meist mehr oder weniger nach der Querfläche tafelig ausgebildet. Die Basis ist stets vor dem Hemidoma $r(\bar{1}01)$ vorherrschend; $s(\bar{3}02)$ wurde nur einmal und sehr schmal beobachtet. Unter den seitlichen Endflächen pflegen $m(110)$ und $o(\bar{1}22)$ ungefähr gleich ausgedehnt zu sein; $x(\bar{3}22)$ wurde nur einmal mit einer sehr kleinen Fläche beobachtet.

		Berechnet:	Beobachtet:
$a : c$	$= (100) : (001)$	$= 78° 25′$	$78° 11′$
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	—	$*118\ 24$
$m : c$	$= (110) : (001)$	—	$*84\ 6$
$r : a$	$= (\bar{1}01) : (100)$	$48\ 33$	$48\ 39$
$r : c$	$= (\bar{1}01) : (100)$	—	$*53\ 2$
$s : r$	$= (30\bar{2}) : (100)$	$35\ 1$	$34\ 38$
$s : c$	$= (30\bar{2}) : (001)$	$113\ 26$	$112\ 49$

1) Brechungsquotienten: $n_{Li} = 1{,}4979$, $n_{Na} = 1{,}5001$, $n_{Tl} = 1{,}5027$.

		Berechnet:	Beobachtet:
$o : o$	$= (\bar{1}22) : (\bar{1}\bar{2}2) =$	$118^0 45'$	119^0 appr.
$o : a$	$= (\bar{1}22) : (100)$	99 24	99 33′
$o : b$	$= (\bar{1}22) : (010)$	30 37	—
$o : c$	$= (\bar{1}22) : (001)$	63 55	64 1
$o : m$	$= (12\bar{2}) : (110)$	32 52	33 appr.
$o : m$	$= (12\bar{2}) : (\bar{1}10)$	49 2	48 58
$o : r$	$= (\bar{1}22) : (\bar{1}01)$	61 59	62 1
$o : s$	$= (\bar{1}22) : (\bar{3}02)$	65 45	—
$s : m$	$= (\bar{3}02) : (\bar{1}10)$	65 12	—
$r : m$	$= (\bar{1}01) : (\bar{1}10)$	70 11	70 6
$r : s$	$= (\bar{1}01) : (\bar{3}02)$	13 32	14 appr.
$x : a$	$= (\bar{3}22) : (100)$	55 5	—
$x : b$	$= (\bar{3}22) : (010)$	44 20	—
$x : c$	$= (\bar{3}22) : (001)$	73 52	—
$x : m$	$= (32\bar{2}) : (110)$	24 51	—
$x : r$	$= (\bar{3}22) : (\bar{1}01)$	47 12	48 appr.
$x : o$	$= (\bar{3}22) : (\bar{1}22)$	44 19	—
$x : s$	$= (\bar{3}22) : (\bar{3}02)$	45 40	46 appr.

Spaltbarkeit vollkommen nach der Querfläche $a\{100\}$.

Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene. Durch die Querfläche tritt eine optische Axe nach unten geneigt aus und zwar die Axe für Roth stärker zur Normalen der Querfläche geneigt als für Blau. In Cedernholzöl (Brechungsquotienten s. S. 10 Anm.) tritt beim Drehen um die Symmetrieaxe auch die andere optische Axe aus, jedoch weniger deutlich. Erste Mittellinie Axe der grössten Elasticität. Beim Austritt aus der Querfläche wurde in Cedernholzöl die scheinbare Apertur der optischen Axen für

	Li	*Na*	*Tl*
$2H =$	$54^0 37'$	$52^0 55'$	$53^0 47'$

gemessen und zugleich die scheinbare Neigung der einen (auch in Luft aus der Querfläche austretenden) optischen Axe zur Normalen der Querfläche in Oel für

Li	*Na*	*Tl*
$25^0 20'$	$25^0 34'$	$25^0 24'$

bestimmt.

VI. β-Oxykresocumarin-α-Aethyl-α-Carbonester

$$CH_3{}^{(4)}C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CO-C\begin{array}{l} < C_2H_5 \\ \quad CO_2C_2H_5. \end{array} \\ \quad | \\ O-CO \end{array} \right.$$

Krystalle hergestellt von J. Wagner durch Einwirken von Jodäthyl auf das Silbersalz des β-Oxykresocumarin-α-Carbonesters unter bestimmten Bedingungen (Privatmittheilung).

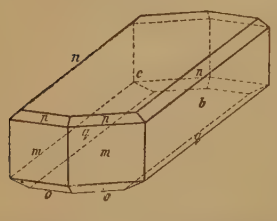
Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$a : b : c = 0{,}43851 : 1 : 0{,}40901$; $\beta = 97^0\,45'\,50''$.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $o\{\bar{1}11\}$, $p\{111\}$, $n\{021\}$, $q\{01\bar{1}\}$.

Die schwach gelben, mehr oder weniger durchsichtigen Krystalle sind theils nach der Basis, theils nach der Symmetrieebene tafelig entwickelt und nach der Klinodiagonale gestreckt. Bei den ersteren sind Prismen- und Hemipyramidenflächen nahezu gleich gross, während bei den letzteren das Prisma entschieden gegen die Hemipyramiden vorherrscht. Die Klinodomen sind nur untergeordnet ausgebildet, und wurde $n(021)$ nur am einen Ende der Verticalen, $d(01\bar{1})$ nur am entgegengesetzten Ende beobachtet, so dass hierdurch die Zugehörigkeit zur hemiëdrischen (domatischen) Klasse des monosymmetrischen Systems angedeutet erscheint.

Fig. 6.



		Berechnet:	Beobachtet:
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*46°58′
$m : c$	$= (110) : (001)$	—	*82 52
$m : b$	$= (110) : (010)$	66°31′	66 31
$p : c$	$= (111) : (001)$	—	*41 52
$p : b$	$= (111) : (010)$	74 27	74 23
$p : a$	$= (111) : (100)$	45 4	—
$o : c$	$= (\bar{1}11) : (001)$	49 6	49 9
$o : b$	$= (\bar{1}11) : (010)$	72 20	72 16
$o : a$	$= (\bar{1}11) : (100)$	53 19	—
$o : o$	$= (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	35 21	35 26
$p : p$	$= (111) : (1\bar{1}1)$	31 6	31 10
$q : c$	$= (01\bar{1}) : (00\bar{1})$	22 4	22 0
$q : b$	$= (01\bar{1}) : (010)$	67 56	67 57
$q : a$	$= (01\bar{1}) : (\bar{1}00)$	82 48½	—
$n : c$	$= (021) : (001)$	39 3	39 appr.
$n : b$	$= (021) : (010)$	50 57	51 appr.
$n : a$	$= (021) : (100)$	83 58½	—
$m : p$	$= (110) : (111)$	41 0	41 4
$m : o$	$= (\bar{1}10) : (\bar{1}11)$	48 2	48 3
$m : p$	$= (110) : (1\bar{1}1)$	57 14½	—
$m : o$	$= (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}11)$	64 44	—
$n : p$	$= (021) : (111)$	41 39	—
$q : o$	$= (01\bar{1}) : (11\bar{1})$	43 53	—

Spaltbarkeit nach der Symmetrieebene, unvollkommener nach der Basis.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene, mit der Klinodiagonale nach hinten (im stumpfen Winkel β) folgende Winkel bildend:

für	*Li*	*Na*	*Tl*
	38° 30′	37° 50′	35° 5′.

Die Apertur der optischen Axen in Cedernholzöl (Brechungsquotienten siehe S. 10 Anm.) wurde beobachtet für

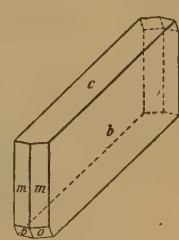
	Li	*Na*	*Tl*
$2H =$	104° 55′	103° 56′	103° 30′.

VII. β-Oxykresocumarin-α-Propyl-α-Carbonester

$$CH_3^{(1)}C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CO-C\begin{array}{l} \diagup C_3H_7 \\ \diagdown CO_2C_2H_5. \end{array} \\ \quad\;\; | \\ O-CO \end{array} \right.$$

Krystalle hergestellt von J. Wagner durch Einwirken von Jodpropyl auf das Silbersalz des β-Oxykresocumarin-α-Carbonesters unter bestimmten Bedingungen (Privatmittheilung).

Fig. 7.



Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}44866 : 1 : 0{,}43158;$$
$$\beta = 101^0\,1'\,40''.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $o\{\bar{1}11\}$.

Die weingelben, durchsichtigen Krystalle sind tafelig nach der Symmetrieebene entwickelt und nach der Klinodiagonale gestreckt.

		Berechnet:	Beobachtet:
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*47° 31′
$m : c$	$= (110) : (001)$	—	*79 55
$m : b$	$= (110) : (010)$	66° 14′	66 14
$o : c$	$= (\bar{1}11) : (001)$	51 46	51 49
$o : b$	$= (\bar{1}11) : (010)$	—	*71 15
$o : a$	$= (11\bar{1}) : (100)$	54 13	—
$o : m$	$= (11\bar{1}) : (110)$	48 21	48 16
$o : m$	$= (11\bar{1}) : (1\bar{1}0)$	66 4	—

Spaltbarkeit unvollkommen nach der Symmetrieebene.

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene und bildet mit der Klinodiagonale nach hinten (im stumpfen Winkel β) die Winkel für

Li	*Na*	*Tl*
45° 50′	43° 35′	42°.

Die erste Mittellinie ist die Symmetrieaxe und Axe der kleinsten Ela-

sticität. Die Apertur der Axen wurde in Cedernholzöl (Brechungsquotienten siehe S. 10 Anm.) beobachtet für

Li	*Na*	*Tl*
$2H = 123^0\,23'$	$122^0\,55'$	$122^0\,5'$.

Die Interferenzfigur war durch Zwillingsbildung gestört. Die morphotropischen Beziehungen zu β-Oxykresocumarin-α-Aethyl-α-Carbonester (Nr. VI) erweisen sich in der Aehnlichkeit der Winkel:

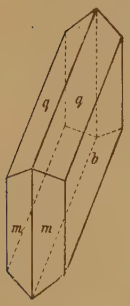
		VI.	VII.
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	$= 46^0\,58'$	$47^0\,31'$
$m : c$	$= (110) : (001)$	$82\ 52$	$79\ 55$
$m : b$	$= (110) : (010)$	$66\ 31$	$66\ 14$
$o : c$	$= (\bar{1}11) : (001)$	$49\ 6$	$51\ 46$
$o : b$	$= (\bar{1}11) : (010)$	$72\ 20$	$71\ 15$
$o : a$	$= (\bar{1}11) : (100)$	$53\ 19$	$54\ 13$
$o : m$	$= (11\bar{1}) : (110)$	$48\ 2$	$48\ 21$
$o : m$	$= (11\bar{1}) : (1\bar{1}0)$	$64\ 44$	$66\ 4$

VIII. Salzsaures α-Phenyl-α'-Methylpiperidin

$C_6H_5.C_5H_9N.CH_3, HCl.$

Krystalle hergestellt von H. Müller durch Einleiten eines trockenen Stromes von Chlorwasserstoff in eine Lösung des α-Phenyl-α'-Methylpiperidins in absolutem Alkohol (Ber. d. d. chem. Ges. 1900, **33**, 2842).

Fig. 8.



Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}40352 : 1 : 0{,}58709;$$
$$\beta = 124^0\,38'.$$

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$.

Die durchsichtigen, farblosen Krystalle sind tafelig nach der Symmetrieebene ausgebildet und meist gestreckt nach der Klinodiagonale. Die Domenflächen sind meist gleich gross, die Prismenflächen verschieden gross ausgedehnt.

		Berechnet:	Beobachtet:
$q : q$	$= (011) : (0\bar{1}1) =$	—	$*51^0\,34'$
$m : q$	$= (110) : (011)$	—	$*51\ 30$
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	—	$*36\ 44$
$q : a$	$= (011) : (100)$	$57^0\,21\frac{1}{2}'$	—
$m : q$	$= (1\bar{1}0) : (011)$	$70\ 36$	$70\ 24$

Spaltbarkeit vollkommen nach der Symmetrieebene.

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene und bildet mit der Verticalen im spitzen Winkel β die Winkel für

Li	*Na*	*Tl*
17° 20′	14° 40′	13° 35′.

Die Symmetrieaxe ist Axe der kleinsten Elasticität. Die Apertur der optischen Axen wurde an einer Platte nach der Symmetrieebene in Cedernholzöl (Brechungsquotienten siehe S. 10 Anm.) gefunden für

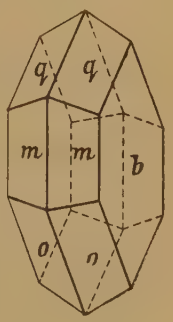
	Li	*Na*	*Tl*
$2H =$	131° 9′	131° 13′	131°.

IX. Jodwasserstoffsaures α-Phenyl-α′-Methylpiperidin

$C_6H_5.C_5H_9N.CH_3, HJ.$

Krystalle hergestellt von H. Müller durch Lösen der in Aceton unlöslichen Piperidinbase in Jodwasserstoffsäure (Ber. d. d. chem. Ges. 1900, **33**, 2844).

Fig. 9.



Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}42225 : 1 : 0{,}60037;$$
$$\beta = 123° 58′.$$

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $o\{\bar{1}11\}$, $q\{011\}$.

Die farblosen, durchsichtigen oder getrübten Krystalle sind tafelig nach der Symmetrieebene und gestreckt nach der Verticalen entwickelt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*38° 36′
$m : c = (110) : (001)$	58° 11′	—
$m : o = (\bar{1}10) : (\bar{1}11)$	—	*40 57
$m : q = (110) : (011)$	51 44	51 43
$m : q = (1\bar{1}0) : (011)$	71 3	71 0
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	80 52	—
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	45 10	45 11
$o : a = (\bar{1}11) : (\bar{1}00)$	48 16	—
$q : c = (011) : (001)$	26 28	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	52 57	52 55
$q : a = (011) : (100)$	60 0	—
$q : o = (011) : (\bar{1}11)$	71 45	—

Spaltbarkeit nach der Symmetrieebene.

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene und bildet mit der Verticalen nach hinten (im spitzen Winkel β) folgende Winkel

für	*Li*	*Na*	*Tl*
	10° 40′	9° 15′	9° 50′.

Die Symmetrieaxe ist die Axe der kleinsten Elasticität. Die Apertur

der optischen Axen beträgt in Cedernholzöl (Brechungsquotienten siehe S. 10 Anm.) für

	Li	*Na*	*Tl*
$2H =$	144° 55′	145° 47′	146° 16′.

Die morphotropischen Beziehungen zu dem salzsauren α-Phenyl-α'-Methylpiperidin (VIII) erweisen sich in der Aehnlichkeit der Winkel:

		VIII.	IX.
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	= 36° 44′	38° 36′
$m : q$	$= (110) : (011)$	51 30	51 44
$m : q$	$= (1\bar{1}0) : (011)$	70 36	71 3
$q : q$	$= (011) : (0\bar{1}1)$	51 34	52 57
$q : a$	$= (011) : (100)$	57 21½	60 0

X. Rechtsweinsaures α-Phenyl-α'-Methylpiperidin, linksdrehende Base $C_6H_5.C_5H_9N.CH_3 + C_4H_6O_6 + H_2O$.

Krystalle hergestellt von M. Scholtz und H. Müller: α-Phenyl-α'-Methylpiperidin (9 g) wurde mit der berechneten Menge Rechtsweinsäure (7,7 g) in concentrirter wässeriger Lösung tropfenweise versetzt. Es schied sich bald eine weisse Krystallmasse ab, die durch Umkrystallisiren in gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde. Bei 100° schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser (Ber. d. d. chem. Ges. 1900, **33**, 2844).

Krystallsystem: Rhombisch-hemiëdrisch.

$$a : b : c = 0{,}87182 : 1 : 1{,}084.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $o\{1\bar{1}1\}$.

Die durchsichtigen, beinahe wasserhellen, höchstens ganz schwach gelblich gefärbten Krystalle sind typisch sphenoïdisch ausgebildet, am Ende stets mit der Basis $c\{001\}$. Das Prisma m und die immer als linkes Sphenoid auftretende Pyramide $o\{1\bar{1}1\}$ kommen in verschiedener Ausdehnung gegen einander vor, stets mehr oder weniger stark parallel ihrer horizontalen Combinationskante gestreift. Ausser der durch die besten Messungen fixirten Lage der Pyramide wurde eine Reihe von Vicinalflächen beobachtet, welche auf Lagen wie $(8.\bar{8}.11)$, $(9.\bar{9}.11)$, $(10.\bar{1}\bar{0}.11)$ und andererseits $(12.\bar{1}\bar{2}.11)$, $(13.\bar{1}\bar{3}.11)$, $(14.\bar{1}\bar{4}.11)$ und $(16.\bar{1}\bar{6}.11)$ resp. nahezu $(3.\bar{3}.2)$ deuteten.

		Berechnet:	Beobachtet:
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	= 79° 32′	79° 32′
$m : o$	$= (1\bar{1}0) : (1\bar{1}1)$	31 43	31 48
$o : c$	$= (1\bar{1}1) : (001)$	58 17	58 13
$o : b$	$= (1\bar{1}1) : (010)$	55 48½	—
$o : a$	$= (1\bar{1}1) : (100)$	49 52	—
$o : m$	$= (1\bar{1}1) : (110)$	81 8	81 30

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (11\bar{1}) : (\bar{1}11)$	= —	*111°37′
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}1)$	—	*99 44

Spaltbarkeit vollkommen nach $c\,(001)$.

Ebene der optischen Axen das Brachypinakoid (010). Die erste Mittellinie, Axe der grössten Elasticität, die Verticale. Doppelbrechung ziemlich stark. Durch ein Spaltungsstück nach der Basis wurde die Apertur der optischen Axen in Cedernholzöl (Brechungsquotienten siehe S. 10 Anm.) gemessen für

	Li	*Na*	*Tl*
$2H =$	35°23′	35°40′	35°54′.

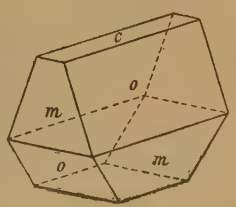
In Luft traten die optischen Axen unter den scheinbaren Winkeln aus:

	Li	*Na*	*Tl*
$2E =$	55°18′	55°42′	55°50′
berechnet:	54 5	54 42	55 10

XI. Linksweinsaures α-Phenyl-α'-Methylpiperidin, rechtsdrehende Base $C_6H_5.C_5H_9N.CH_3 + C_4H_6O_6 + H_2O$.

Krystalle hergestellt von M. Scholtz und H. Müller. Aus dem beim Versetzen der inactiven Base mit Weinsäure nicht erstarrten Antheile (vergl. Nr. X) wurde die Base wieder abgeschieden, destillirt und mit der berechneten Menge Linksweinsäure versetzt. Es erfolgte sofort Abscheidung von Krystallen, welche bei 100° ebenfalls in ihrem Krystallwasser schmolzen und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser messbar waren.

Fig. 10.



Krystallform und die übrigen Eigenschaften stimmen vollkommen mit denen des rechtsweinsauren Salzes überein, nur mit dem Unterschiede, dass an der zweiten Substanz die Pyramide stets als rechtes Sphenoïd auftritt. Die krystallographische Uebereinstimmung wird durch die nachstehende Vergleichstabelle erwiesen.

	Linksweinsaures Salz gemessen:	Rechtsweinsaures Salz
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	= 79°18′	79°32′
$m : o = (1\bar{1}0) : (1\bar{1}1)$	31°29	31 48
$o : c = (1\bar{1}1) : (001)$	58 14	58 13
$o : m = (1\bar{1}1) : (110)$	81 56	81 30
$o : o = (11\bar{1}) : (\bar{1}11)$	111 18	111 37
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}1)$	99 5	99 44

Die optische Uebereinstimmung geht aus folgender Tabelle hervor:

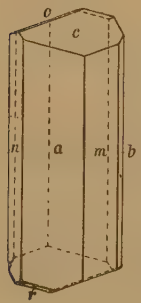
	Linksweinsaures Salz		Rechtsweinsaures Salz	
	$2H$	$2E$	$2H$	$2E$
Li	35°36′	54°30′	35°23′	54° 5′
Na	35 44	54 48	35 40	54 42
Tl	35 52	55 7	35 54	55 10

XII. α-α'-Diphenyl-Piperidin $C_6H_5.C_5H_8.NH.C_6H_5$.

Zuerst dargestellt von M. Scholtz durch Reduction des α-α'-Diphenylpyridins, indem dieses in absolutem Alkohol gelöst und metallisches Natrium in die Lösung eingetragen wird (Privatmittheilung).

Krystallsystem: Asymmetrisch.

Fig. 11.



$a : b : c = 1{,}1440 : 1 : 1{,}0020$

$A = 90°33'$ $\quad \alpha = 98°31'$

$B = 114\ 58$ $\quad \beta = 116\ 17$

$C = 73\ 36$ $\quad \gamma = 71\ 35$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $n\{1\bar{1}0\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $o\{\bar{1}\bar{1}2\}$.

Die farblosen, wasserhellen und stark glänzenden Krystalle sind sämmtlich nach der Verticalen gestreckt und ausserordentlich dünn. In der Prismenzone überwiegen $a\{100\}$ und $m\{110\}$; am Ende herrscht c gegen r und o vor.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : b = (100) : (010)$	—	*73°36′
$a : c = (100) : (001)$	—	*65 2′
$b : c = (010) : (001)$	89°27′	89 29
$m : n = (110) : (1\bar{1}0)$	92 11	92 3
$m : b = (110) : (010)$	51 48	51 54
$n : b' = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}0)$	36 1	36 1
$m : c = (110) : (001)$	—	*69 16
$n : c = (1\bar{1}0) : (001)$	75 20	75 20
$m : a = (110) : (100)$	—	*54 36
$n : a = (1\bar{1}0) : (100)$	37 35	37 36
$r : c = (\bar{1}01) : (001)$	53 24	53 22
$r : b = (\bar{1}01) : (010)$	74 58	75 5
$r : a = (10\bar{1}) : (100)$	—	*61 34
$o : c = (\bar{1}\bar{1}2) : (001)$	32 58	33 0
$o : b' = (\bar{1}\bar{1}2) : (0\bar{1}0)$	69 31	69 28
$o : a = (\bar{1}\bar{1}2) : (100)$	84 6	84 8
$o : m' = (\bar{1}\bar{1}2) : (\bar{1}\bar{1}0)$	77 46	77 44
$o : n = (\bar{1}\bar{1}2) : (1\bar{1}0)$	74 0	74 appr.
$o : r = (\bar{1}\bar{1}2) : (\bar{1}01)$	43 48	44 appr.

Spaltbarkeit nach der Basis $c(001)$.

Die optische Untersuchung musste sich darauf beschränken, die Auslöschungsrichtungen auf a zu bestimmen. Sie bilden mit der Verticalen im stumpfen Winkel α die Winkel für

Li	*Na*	*Tl*
17°25′	26°50′	22° 0′.

XIII. Orangefarbenes Ceriammoniumsulfat[1])

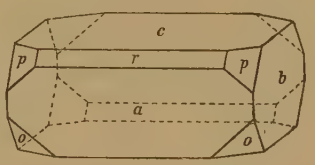
$Ce(SO_4)_2.3(NH_4)_2SO_4 + 4H_2O.$

Krystalle zuerst hergestellt von Rammelsberg (Berichte d. d. chem. Ges. **9**, 1581) aus mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung von Cerisulfat und Ammoniumsulfat. Messungen liegen jedoch noch nicht vor. Die von mir gemessenen Krystalle sind von R. J. Meyer und R. Jacoby nach Rammelsberg's Methode dargestellt worden (Privatmittheilung).

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$a : b : c = 0{,}66378 : 1 : 0{,}78384;$
$\beta = 96° 44′.$

Fig. 12.



Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, $o\{\bar{1}11\}$, $p\{111\}$, $r\{101\}$.

Die orangefarbenen, nahezu durchsichtigen, stark glänzenden Krystalle sind stets nach der Symmetrieaxe gestreckt, a und c gewöhnlich von gleicher Ausdehnung, zuweilen aber auch c vorherrschend.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001) =$	—	*83°16′
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	56°17′	56 20
$p : p = (111) : (1\bar{1}1)$	—	*50 56
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	58 31	58 20
$p : c = (111) : (001)$	—	*51 2
$o : b = (\bar{1}11) : (010)$	61 51	61 56
$p : b = (111) : (010)$	64 32	64 44
$o : a = (\bar{1}11) : (\bar{1}00)$	49 52	49 54
$p : a = (111) : (100)$	44 11	44 15
$r : c = (101) : (001)$	45 51	45 appr.
$r : a = (101) : (100)$	37 25	38 appr.
$r : p = (101) : (111)$	25 28	25 22

Höchst vollkommen spaltbar nach der Symmetrieebene.

---

1) Neben diesem Salze lag noch ein gelbes Ceriammoniumsulfat von der Formel $2Ce(SO_4)_2.3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2O$ in nicht messbaren Krystallen vor.

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene; sie und die erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, ist gegen die Normale zur Basis nach hinten geneigt. Die Apertur der optischen Axen wurde in Cedernholzöl (Brechungsquotienten siehe Seite 10, Anm.) bestimmt

	für *Li*	*Na*	*Tl*
$2H =$	31°30′	32°40′	34°46′;

in Luft

	Li	*Na*	*Tl*
gemessen	49°33′	52°20′	55° 9′
berechnet	47 59	49 54	53 21

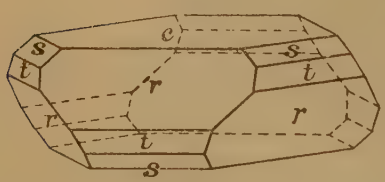
XIV. Ceromagnesiumnitrat $Ce_2(NO_3)_6 + Mg_3(NO_3)_2 + 24H_2O$.

Krystalle hergestellt von R. J. Meyer und R. Jacoby aus der wässerigen Lösung von Ceronitrat und Magnesiumnitrat (Ber. d. d. chem. Ges. 1900, **33**, 2135). Ceromagnesiumnitrat wurde zuerst von Holzmann (Journ. f. prakt. Chem. 1858, **75**, 330), später von Lange (ebenda, 1861, **82**, 129) aus einer Lösung von Ceronitrat und Magnesiumnitrat hergestellt. Gemessen wurden die Krystalle bereits von Des Cloizeaux (Ann. des mines 1858, **14**, 352) »stumpfer Rhomboëderwinkel = 110° 20′, Doppelbrechung stark«, und Rammelsberg (Pogg. Ann. 1859, **108**, 435 und Ber. d. d. chem. Ges. 1873, **6**, 86). Während die Krystalle Rammelsberg's intensiv gelbroth gefärbt waren, entbehrten die meinigen gänzlich der Farbe, stimmten aber sonst völlig mit den erstgenannten überein, wie die folgende Tabelle ausweist.

	Rammelsberg:	Geipel:
Krystallsystem:	hexagonal-rhomboëdrisch	hexagonal-rhomboëdrisch
Axenverhältniss:	$a : c = 1 : 1{,}5390$	$1 : 1{,}5378$

Beobachtete Formen: $r\{10\bar{1}1\}$, $s\{01\bar{1}2\}$, $t\{02\bar{2}1\}$, $c\{0001\}$.

Fig. 13.



Die farblosen, mehr oder weniger durchsichtigen Krystalle sind durchweg tafelig nach der Basis ausgebildet. Die drei Rhomboëder sind entweder von ungefähr gleicher Ausdehnung, oder es tritt auch *s* neben der Basis herrschend auf. Die Rhomboëderflächen sind zuweilen horizontal gestreift, an anderen Krystallen auch stark gewölbt, concav oder convex; *s* ist auch mitunter in ein vicinales Skalenoëder gebrochen.

	Rammelsberg:		Geipel:	
	Berechnet:	Beobachtet:	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (10\bar{1}1) : (\bar{1}101) =$	—	*98° 0′	97°59′	97°55′
$r : r' = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}\bar{1})$	82° 0′	82 5	82 1	82 7
$s : s = (01\bar{1}2) : (\bar{1}012)$	70 14	—	70 12	70 20

	Rammelsberg:		Geipel:	
	Berechnet:	Beobachtet:	Berechnet:	Beobachtet:
$s : s' = (01\bar{1}2) : (\bar{1}10\bar{2})$	$= 109^0 16'$	—	$109^0 48'$	—
$t : t = (02\bar{2}1) : (\bar{2}021)$	112 58	—	112 57	$112^0 48'$
$t : t' = (02\bar{2}1) : (20\bar{2}\bar{1})$	67 2	—	67 3	—
$r : c = (10\bar{1}1) : (0001)$	60 38	$60^0 40'$	60 37	60 35
$s : c = (01\bar{1}2) : (0001)$	41 37	41 40	—	*41 36
$t : c = (02\bar{2}1) : (0001)$	74 18	74 44	74 17	74 32
$r : s = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}2)$	49 0	49 2	49 0	49 15
$r : s' = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}\bar{2})$	77 45	77 52	77 47	77 49
$r : t' = (10\bar{1}1) : (02\bar{2}1)$	66 29	—	66 28	—
$r : t = (10\bar{1}1) : (20\bar{2}\bar{1})$	45 4	45 0	45 6	44 53
$s : t = (01\bar{1}2) : (02\bar{2}1)$	32 41	32 40	32 41	32 56

Doppelbrechung ziemlich schwach und negativ.

Ausser den farblosen Krystallen von Ceromagnesiumnitrat haben Meyer und Jacoby intensiv roth gefärbte Krystalle von Cerimagnesiumnitrat gefunden. Auch Rammelsberg (Ber. d. d. chem. Ges. 1873, **6**, 86) hat dieses Salz schon in Händen gehabt, aber für identisch mit dem Ceromagnesiumnitrat gehalten, zumal es auch beim Umkrystallisiren blassgelb, bei der Wiederholung sogar farblos werde, also die eventuelle rothe Farbe nur der Ceroxyd-reichen Mutterlauge verdanke, von welcher die Krystalle durchdrungen seien. Meyer und Jacoby (Ber. d. d. chem. Ges. 1900, **33**, 2138) fanden nun aber, »dass aus einer mit Magnesiumnitrat versetzten, concentrirt salpetersauren Cerinitratlösung — falls man jede Reduction durch Staub oder Salzsäuredämpfe vermeidet — sich bei spontanem Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum schön krystallisirende rothe Doppelsalze ausscheiden, die auch nach wiederholtem Umkrystallisiren ihre Farbe nicht ändern. Die Misserfolge von Rammelsberg mögen darauf zurückzuführen sein. dass er mit zu verdünnter Salpetersäure arbeitete.«

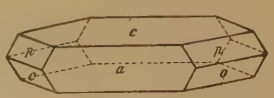
XV. Cerimagnesiumnitrat $MgCe(NO_3)_6 . 8H_2O$.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}0317 : 1 : 1{,}5856; \quad \beta = 96^0 43'.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $o\{\bar{1}11\}$, $p\{111\}$.

Fig. 14.



Die intensiv rothen Krystalle sind sämmtlich tafelig nach der Basis. Die Flächen sind meist uneben oder convex gekrümmt; alle Messungen sind Schimmermessungen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001)$	$= 83^0 17'$	$83^0 24'$
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	—	*69 30
$p : c = (111) : (001)$	—	*61 44

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : b = (\bar{1}11) : (010)$	$= 47^0 45\frac{1}{2}'$	—
$p : b = (111) : (010)$	$50\ 47\frac{1}{2}$	—
$o : a = (11\bar{1}) : (100)$	$52\ 38$	52^0 appr.
$p : a = (111) : (100)$	$48\ 22$	49 appr.
$o : p = (\bar{1}11) : (111)$	—	*79 appr.

Die optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Erste Mittellinie Axe der grössten Elasticität, nahezu normal zur Basis. Die Apertur der optischen Axen in Cedernholzöl (Brechungsquotienten siehe S. 10, Anm.) wurde gefunden

für	*Li*	*Na*	*Tl*
$2H =$	$57^0 37'$	$60^0 42'$	$62^0 38'$.

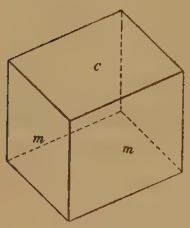
XVI. Nickelthoriumnitrat $Th(NO_3)_4 . Ni(NO_3)_2 + 8H_2O$.

Krystalle hergestellt von R. J. Meyer und R. Jacoby. Das Doppelsalz krystallisirt aus einer gemischten wässerigen Lösung von Thoriumnitrat und Nickelnitrat nach Zusatz von concentrirter Salpetersäure (Ber. d. d. chem. Ges. 1900, **33**, 2139).

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b = 1{,}0334 : 1; \quad \beta = 119^0 34'.$$

Fig. 15.



Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$.

	Beobachtet:
$m : c = (110) : (001)$	$= *68^0 28'$
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$*83\ 54$

Die intensiv grün gefärbten, stark hygroskopischen Krystalle sind von rhomboëdrischem Habitus. Sie sind isomorph mit dem Magnesiumthoriumnitrat und Zinkthoriumnitrat (A. Sachs, Zeitschr. f. Kryst. **34**, 163), wie Herr Dr. Meyer schon bei Einsendung der Krystalle vermuthete.

	Ni	*Mg*	*Zn*
$m : c = (110) : (001)$	$= 68^0 28'$	$68^0 50'$	$69^0 20'$
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$83\ 54$	$83\ 45$	$85\ 0$

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis.

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Die erste Mittellinie, Axe der grössten Elasticität, tritt nahezu senkrecht auf der Basis aus.

Die Apertur der optischen Axen wurde in Cedernholzöl (Brechungsquotienten siehe S. 10, Anm.) beobachtet

für	*Li*	*Na*	*Tl*
$2H =$	$17^0 34'$	$17^0 25'$	$16^0 45'$,

in Luft beobachtet für

	Li	*Na*	*Tl*
$2E =$	26° 29′	26° 12′	24° 44′,

berechnet für

	Li	*Na*	*Tl*
$2E =$	26° 27′	26° 15′	25° 17′.

Die optischen Verhältnisse des Nickelthoriumnitrats weichen von denen des Magnesiumthoriumnitrats und Zinkthoriumnitrats insofern ab, als bei den letzteren die Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene, bei ersterem die Symmetrieebene selbst ist.

XVII. Cerizinknitrat $ZnCe(NO_3)_6.8H_2O$.

Krystalle hergestellt von R. J. Meyer und R. Jacoby durch Versetzen einer concentrirten salpetersauren Cerinitratlösung mit Zinknitrat (Ber. d. d. chem. Ges. 1900, **33**, 2138).

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

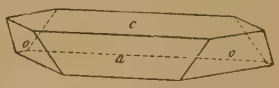
$$a : b : c = 0{,}97794 : 1 : 1{,}3394; \quad \beta = 100^0 \text{ appr.}$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $o\{\bar{1}11\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : a = (001) : (100) =$	—	*80° appr.
$c : o = (001) : (\bar{1}11)$	—	*68 appr.
$a : o = (100) : (11\bar{1})$	—	*54 appr.
$b : o = (010) : (\bar{1}11)$	49° 35½′	—

Die intensiv rothen Krystalle sind sämmtlich tafelig nach der Basis und gestreckt nach der Symmetrieaxe. Die Flächen sind, da die Krystalle an der Luft schnell verwittern, matt, und es mussten daher alle Messungen als Schimmermessungen vorgenommen werden.

Fig. 16.



Die Isomorphie mit dem Cerimagnesiumnitrat ergiebt sich aus folgender Tabelle:

	Cerizinknitrat:	Cerimagnesiumnitrat:
$a : c = (100) : (001) =$	80° appr.	83° 24′
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	68 -	69 30
$a : o = (100) : (11\bar{1})$	54 -	52 appr.

Die Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Erste Mittellinie, Axe der grössten Elästicität, tritt nahezu senkrecht zur Basis aus.

Die Apertur der optischen Axen wurde in Cedernholzöl (Brechungsquotienten siehe S. 10, Anm.) beobachtet für

	Li	*Na*	*Tl*
$2H =$	37° 43′	40° 44′	43° 45′.

Lebenslauf.

Ich, Georg Geipel, Sohn des Instrumentenfabrikanten Christian Geipel und seiner Ehefrau Maria, geb. Kretschmer, bin geboren am 1. April 1871 zu Breslau. Durch die Volksschule und durch Privatunterricht vorgebildet, trat ich Ostern 1884 in die Quinta der hiesigen Oberrealschule ein, die ich Ostern 1892 mit dem Zeugniss der Reife verliess. Hierauf widmete ich mich auf der Universität Breslau dem Studium der Mathematik und Naturwissenschaften. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Seminare der Herren:

F. Cohn, Chun, Dieterici, Ebbinghaus, Freudenthal, Hintze, Kaufmann, Lenard, Lipps, London, O. E. Meyer, Mez, Pillet, Rosanes' Semrau, Sturm, denen ich allen meinen besten Dank sage.

Am 12. November 1897 bestand ich das Examen pro facultate docendi in Physik, Mathematik, Chemie, Mineralogie, Zoologie und Botanik. 1897/98 legte ich das Seminarjahr an der Breslauer Oberrealschule und 1898/99 das Probejahr an dem Magdalenen-Gymnasium zu Breslau, den Kgl. Gymnasien zu Gross-Strehlitz und Strehlen ab. Am 28. Juli 1899 bestand ich eine Erweiterungsprüfung in Mathematik und Botanik. Im Wintersemester 1899/1900 war ich Hilfslehrer am Kgl. Realgymnasium zu Tarnowitz, und am 1. April 1900 wurde ich als Oberlehrer an das Gymnasium zu St. Maria-Magdalena in Breslau berufen.

Von Ostern 1900 ab war ich 3 Semester hindurch als Hospitant bei der philosophischen Fakultät der Universität Breslau eingeschrieben. In dieser Zeit hörte ich die Vorlesungen von Herrn Professor Dr. Hintze und führte die Untersuchungen zu meiner Arbeit aus.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. C. Hintze

für die Anregung und freundliche Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Thesen.

1) Lorandit und Miargyrit sind nicht isomorph.

2) Ein einwandfreies Beispiel einer isodimorphen Reihe ist unter den Mineralien nicht bekannt.

3) Im Sinne der amtlichen methodischen Bemerkungen vom Jahre 1901 über den Unterricht in der Mathematik empfiehlt sich die Einführung krystallographisch-stereometrischer Rechnungen auf der Oberstufe.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.